Ueber

Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Bornemann

aus Meerane.

Tübingen, 1877.

Druck von Heinrich Laupp.

Nachstehende Arbeit verdankt ihre Entstehung der Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. Lothar Meyer. Ich ergreife mit Freuden diese Gelegenheit demselben sowohl für die gütige Unterstützung bei der Untersuchung als auch für die Mühe und Sorgfalt, mit der er mich während meiner Studienzeit in der Wissenschaft unterwiesen hat, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die verschiedenen Angaben, welche wir über Chlorjod und namentlich über dessen Verhalten gegen Wasser besitzen, veranlassten mich diesen Körper einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Da ich ferner beim Nachlesen der Literatur über Bromjod und Chlorbrom bemerkte, dass sich mit diesen beiden letzteren Stoffen nur wenige Forscher und zwar schon vor vielen Jahren beschäftigt haben, so beschloss ich, dieselben mit in das Bereich nachstehender Untersuchung zu ziehen. Indem ich hoffe durch vorliegende Arbeit zur grösseren Kenntniss der drei Stoffe beigetragen zu haben, gehe ich zum ersten Theil derselben, zum Chlorjod, über.

Chlorjod.

Es sind verschiedene Vorschriften zur Darstellung des Cl J angegeben worden.

Nach Gay-Lussac[1]) absorbirt trokenes J sehr stark und schnell Chlorgas unter Steigerung der Temperatur bis zu 100°, und zwar beobachtete er hierbei die Bildung zweier Verbindungen, nämlich einer gelbbraunen und einer rothbraunen, unserem heutigen JCl^3 und J Cl entsprechend. Gay-Lussac legte diesen beiden

1) Ann. de chim. et de phys. 91, 48, Gilbert's Ann. 49, 8.

Körpern, von denen er keine Analysen anführt, die Namen Jodchlorid und Jodchlorür bei und sagt, dass es ihm nie gelungen sei alles Jod mit Chlor zu sättigen (jedenfalls weil das JCl^3 das ClJ vor der Einwirkung des Cl schützte).

Nach Gay-Lussac zerfliessen beide Verbindungen an der Luft; die Lösung des Jodchlorürs ist gelbbraun, die des Jodchlorids ungefärbt. Er führt ferner die Zersetzung der beiden Lösungen durch Alkali in jodsaures Salz, Jodmetall und Chlormetall an und beobachtete auch die Zersetzung der wässrigen Lösung des JCl^3 beim Eindampfen. Der Unterschied zwischen einer wässrigen Lösung des JCl von der des JCl^3 besteht nach Gay-Lussac darin, dass erstere bei vorsichtigem Zusatz von Alkali J ausscheidet, während letztere dies nicht thut. Schliesslich gelangt Gay-Lussac zu der Ansicht, dass die Flüssigkeit, welche man beim Einleiten von Cl in eine sehr verdünnte Lösung des JCl erhält, nichts weiter als ein Gemisch von Salzsäure und Jodsäure sei und beweist dies dadurch, dass er eine Flüssigkeit von denselben Eigenschaften erhält, wenn er HCl mit wässriger Jodsäure vermischt. — Bunsen [1]) stellt ClJ dar, indem er J mit concentrirtem, überschüssigem Königswasser kocht, mit Wasser verdünnt, mit Aether ausschüttelt und letzteren verdunstet. — Nach Berzelius und nach Schützenberger [2]) erhält man ClJ durch Destilliren von 1 Th. J mit 4 Th. chlorsaurem Kali.

---

1) Gmelin-Kraut, Handb. I. 2. pag. 416.
2) Zeitschrift Chem. Erlenm. 5, 1.

Nach Gay-Lussac ist das ClJ ein rothbraunes Oel. Schützenberger[1]) sagt, dass das ClJ bei Gegenwart von überschüssigem J lange flüssig bleibe, im reinen Zustande aber krystallisire; man könne es aber auch bei Gegenwart von überschüssigem J im Rohprodukte fest erhalten, wenn man das letztere destillire und den Theil, welcher bei 100—102° übergeht, besonders auffange. —

Trapp hielt das feste JCl nur für isomer mit dem flüssigen und glaubte, dass ersteres nur beim Einleiten von Cl in stark erhitztes J erhalten werden könne.

Das feste ClJ bildet schöne hyacinthrothe, oft zolllange Krystalle, welche nach Trapp bei 25°, nach Schützenberger bei 30° schmelzen. Nach diesem Autor bleibt das JCl im zugeschmolzenen Rohr flüssig, selbst in der Kälte, erstarrt aber unter Wärmeentwickelung beim Oeffnen des Rohres. —

Das ClJ hat einen stechenden, an Cl und J erinnernden Geruch (Gay-Lussac)[2]), reizt die Augen heftig, erregt, auf die Haut gebracht, Schmerzen (Kane), schmeckt sauer und stark zusammenziehend (Berzelius), entfärbt Indigolösung (Gay-Lussac) und bläut Stärkemehl nicht (Vogel).

Nach diesen Bemerkungen über ClJ gehe ich zu den von mir über diesen Gegenstand erhaltenen Resultaten über.

Es wurde, um JCl zu erhalten, Cl über, in einer Retorte befindliches J geleitet und zwar so, dass das

1) Jahresber. 1862, 78.
2) Gmelin-Kraut, Handb. I, 2. pag. 416.

Einleitungsrohr fortwährend die Oberfläche des J berührte. Als Krystalle von JCl^3 auftraten, wurde mit dem Einleiten von Cl aufgehört und die rothbraune Flüssigkeit in weite Glasröhren abdestillirt, welche sogleich zugeschmolzen wurden. Anfangs sublimirte JCl^3 ab, dann ging constant bei 99—100° eine rothbraune Flüssigkeit über, zuletzt, als nur noch wenig Flüssigkeit in der Retorte war, trat theilweise Zersetzung ein und es ging etwas J mit über; der Rückstand in der Retorte bestand aus J. —

Die Flüssigkeit in dem Glasrohre, in welchem etwas JCl^3 enthalten war, erstarrte nach einiger Zeit, ohne dass das Rohr geöffnet worden war und zwar traten wunderschöne Krystalle von ClJ neben JCl^3 auf. Die Flüssigkeit in den andern Röhren blieb dagegen unverändert und konnte selbst durch Kältemischungen nicht zum Erstarren gebracht werden. Als ein Rohr mehrmals geöffnet wurde, um einen Theil des JCl ausfliessen zu lassen, erstarrte mit einem Male die ganze Flüssigkeit unter den von Schützenberger angegebenen Erscheinungen. Hierauf wurden sämmtliche Röhren durch Abbrechen ihrer Spitzen geöffnet und ruhig stehen gelassen. Nach Verlauf von acht Tagen hatte sich in der einen Röhre eine Kruste gebildet, und nach wenigen Stunden war die ganze Masse erstarrt, während in dem oberen Theil der Röhre ein Sublimat von JCl^3 auftrat, und die ganze Masse von JCl^3 durchsetzt war. Ebenso erstarrte in wenigen Tagen der Inhalt aller Röhren, mit Ausnahme derjenigen, welche etwas J neben JCl enthielt.

Diese Beobachtungen würden also einerseits mit

der von Brenken [1]), nach welchem JCl_3 die Krystallisation des JCl begünstigt, J aber dieselbe beeinträchtigt, andererseits mit der von Kane [2]), nach welchem JCl beim Erwärmen JCl_3 verdunsten lässt, während J zurückbleibt, übereinstimmen.

Um zu prüfen, wie viel sich in den Röhren JCl_3 gebildet hatte, wurde der Inhalt zweier derselben geschmolzen, in eine Retorte gebracht und destillirt. Anfangs ging eine ziemlich beträchtliche Menge JCl_3 über, und es zeigte sich, das letzteres auch in den bei 100° übergegangenen Antheilen enthalten war, indem der Inhalt der Röhre beim Abkühlen sofort erstarrte, und man neben den Krystallen von JCl ganz deutlich solche von JCl_3 unterscheiden konnte. Es wurde bei dieser Destillation eine verhältnissmässig geringe Menge reines ClJ erhalten, und der nicht unbedeutende Rückstand war J. Es geht also hieraus hervor, dass JCl beim Destilliren sich theilweise in JCl_3 und J zersetzt und dass derselbe Process auch bei gewöhnlicher Temperatur, natürlich in längerer Zeit, vor sich geht. —

Die auf obige Weise erhaltenen Krystalle schmelzen bei 25° (stimmt also mit der Angabe von Trapp). Was den Geruch des JCl, sowie überhaupt die Wirkung desselben auf den menschlichen Organismus anbetrifft, so kann ich vollständig auf das oben Angeführte verweisen. Bei der Prüfung des Verhaltens von ClJ gegen Wasser bin ich zu dem gleichen Resultate wie Schützenberger und Trapp gekommen;

---

1) Ber. d. deut. chem. Ges. 1875. pag. 489.
2) Journ. f. pr. Ch. 11, 250.

bringt man ClJ in Wasser, so tritt sofort Jodausscheidung ein, während sich gleichzeitig HCl und Jodsäure bilden und das Wasser sich gelbbraun färbt. —

Wie schon oben erwähnt wurde, zerfliesst das flüssige Chlorjod von Gay-Lussac und löst sich in Wasser ohne Jodausscheidung. Dies findet dadurch seine Erklärung, dass das ClJ Gay-Lussac's wahrscheinlich nicht völlig rein gewesen ist, sondern vielleicht etwas JCl^3 aufgelöst enthalten hat, welches die Ausscheidung des J. durch Wasser verhinderte. In Gmelin-Kraut's Handb. I. 2 pag. 416 ist die Bemerkung enthalten, es scheine auch aus Bunsen's Darstellungsweise des JCl zu folgen, dass es unverändert in Wasser löslich sei. Dies ist aber entschieden nicht der der Fall, denn reines JCl scheidet stets, in H^2O gebracht, J ab; dagegen habe ich gefunden, dass man JCl in ziemlich beträchtlicher Menge in verdünnte Salzsäure bringen kann, ohne dass Jodausscheidung eintritt. Ja es gelingt selbst durch Zusatz von HCl das, durch Eintragen von JCl in reines Wasser, ausgeschiedene J wieder zu lösen, wobei die durch etwas aufgelöstes J braun gefärbte Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annimmt. Die Lösung des J in obiger Flüssigkeit durch HCl beruht offenbar darauf, dass letztere mit der bei der Zersetzung entstandenen HJO^3 in Wechselwirkung tritt, wodurch Cl frei wird, welches das J löst. Dass die HCl und HJO^3 hier in ziemlich verdünnter Lösung aufeinander zersetzend einwirken, ist jedenfalls durch die Gegenwart des J bedingt. Durch diese Thatsache findet also auch die Darstellungsweise Bunsen's ihre Erklärung, denn es ist selbst nach dem Verdünnen

mit H^2O immer noch genügend HCl vorhanden, um die Ausscheidung von J zu verhindern.

Dieses Resultat veranlasste mich, das Verhalten von Cl J gegen H^2O einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, und zwar schien es mir wichtig folgende zwei Punkte näher in's Auge zu fassen:

1) Wie viel Cl ist erforderlich zur Lösung des J, in den verschiedenen Wassermengen suspendirt?

2) Wie viel Cl wird überhaupt von den verschiedenen Lösungen aufgenommen?

Das Verfahren, welches ich zur quantitativen Bestimmung des Cl und J in den wässerigen Chlorjodlösungen einschlug, setzt sich zusammen aus der bekannten Bunsen'schen Titrirmethode (Ann. Ch. Ph, 86, 265) des Jods mit SO^2 und dem etwas modificirten, ebenfalls aus dem Bunsen'schen Laboratorium hervorgegangenen Verfahren der Gebr. Dupré[1]). Bei der Anwendung dieser Methode verfuhr ich, wie folgt. Eine abgemessenene Menge der Chlorjodlösung wurde auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, ein aliquoter Theil davon in Jodkaliumlösung pipettirt, mit sehr stark verdünnter SO^2 von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung der durch freies J gefärbten Flüssigkeit versetzt und so lange $^1/_{10}$ Norm. Jodlösung zugefügt, bis die der Flüssigkeit im Ueberschuss zugesetzte SO^2 oxydirt war, was daran zu erkennen ist, dass die zugebrachte Stärkelösung eine schwach bläuliche Färbung annimmt.

Da ich das Abmessen der SO^2 mit dem Maass-

1) Jahresber. 1855. p. 792.

cylinder, wie Bunsen vorschlägt, etwas umständlich fand, so bediente ich mich folgender Vorrichtung.

Die mit verdünnter SO^2 gefüllte Flasche stand auf einem Stative und war mittelst eines doppelt durchbohrten Gummistopfens verschlossen. Durch die eine Bohrung ging eine Glasröhre bis auf den Boden hinab, durch die andere ebenfalls ein zweites Rohr, welches jedoch aussen heberartig umgebogen war und mit einer Pipette durch einen, seitlich zwischen der unteren Marke und Ausflussöffnung der letzteren angeschmolzenen Ansatz in Verbindung stand. Man braucht also, um die Pipette zu füllen, nur den Quetschhahn, welcher das zwischen Ansatz und Heber befindliche Schlauchstück verschliesst, zu öffnen und an der Pipette anzusaugen. Ist diese gefüllt, so schliesst man den Quetschhahn, stellt die Flüssigkeit auf die obere Marke ein und lässt durch Oeffnen eines zweiten Quetschhahnes das zwischen den beiden Marken befindliche Flüssigkeitsvolumen abfliessen. Nachdem einmal angesaugt ist, braucht man zum Füllen der Pipette nur die Verbindung zwischen Flasche und Pipette herzustellen. Der Inhalt derselben betrug ungefähr 50^{cc}.

Ein anderer Theil der zu titrirenden Lösung wurde mit $CHCl^3$ versetzt und so lange verdünntes Chlorwasser, dessen Gehalt in $^1/_{10}$ Aeq. J ausgedrückt war, zugefügt, bis das $CHCl^3$ vollständig entfärbt war. Nach den beiden Brüdern Dupré sind dann in der farblosen Flüssigkeit auf 1 Aeq. J 5 Aeq. Cl vorhanden.

Aus diesen beiden Daten kann man nun sowohl das J wie das Cl, welches in dem abgemessenen Volumen der Chlorjodlösung enthalten ist, berechnen. Sind:

A die in der Lösung enthaltenen Aequivalente J
B » » » » » » Cl
C der in Aequivalenten J ausgedrückte Gesammtoxydationswerth
D die verbrauchten Aequivalente Cl,
so ist

$$A = \frac{C + D}{6} \text{ und } B = C - A.$$

Es wäre wünschenswerth gewesen, in den verschiedenen Lösungen das Verhältniss des Cl zum J, welche als solches noch darin vorhanden, zu bestimmen. Es hätte aber hierzu einer Bestimmung der in der Lösung enthaltenen Jodsäure bedurft, doch konnte ich leider keine Methode finden, welche bei den hier obwaltenden Verhältnissen genaue oder wenigstens annähernd gute Resultate geliefert hätte, wie selbst die Bestimmung als $Ba(JO^3)^2$ durch Füllung mit $BaCl^2$ sich als erfolglos erwies.

I. Versuch.

14 gr. J wurden in 8 gr H^2O suspendirt und unter Umschütteln und Kühlen mit kaltem Wasser, Cl bis zur Lösung des J eingeleitet; es waren hierzu ungefähr 7 gr Cl erforderlich, wie sich aus der Wägung ergab. Es hatte sich unter der rothbraunen Flüssigkeit eine ölige Schicht abgeschieden, welche nach mehreren Stunden zu einer gelblichen Kruste erstarrte. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und der Rückstand getrocknet, wodurch er weiss wurde. Derselbe erwies sich bei näherer Untersuchung als reine HJO^3; er gab beim Erhitzen auf dem Platinblech Wasser ab, krystal-

lisirte beim Erkalten und verflüchtigte sich beim weiteren Erhitzen unter Bildung von Joddämpfen. Die wässrige Lösung desselben gab mit $BaCl^2$ einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich etwas in HCl, leicht in verdünnter HNO^3 löste. —

Die von der ausgeschiedenen HJO^3 abgegossene rothbraune Lösung färbt $CHCl^3$ sowohl wie CS^2 (unter Bildung von wenig S^2Cl^2) gelbbraun, doch geht die Farbe durch Zusatz von H^2O durch gelbroth in violett über, ein Beweis, dass die Lösung durch Wasser unter Jodausscheidung zersetzt wird. Die rothbraune Flüssigkeit wurde, behufs Titration nach der oben angegebenen Methode, mit H^2O verdünnt und zwar 5^{cc} derselben auf 250^{cc}.

Bestimmung des Gesammtoxydationswerthes der Chlorjodlösung.

1 Pipette SO^2 war aequivalent $5{,}6^{cc}$ $^1/_{10}$ Norm. Jodl.

10^{cc} der verdünnten Chlorjodlösung wurden in Jodkaliumlösung pipettirt. Zur Entfärbung der Flüssigkeit brauchte man 6 Pipetten $SO^2 = 33{,}6^{cc}$ $^1/_{10}$ NJlösung und zum Zurücktitriren der überschüssigen SO^2 $1{,}6^{cc}$ $^1/_{10}$ NJlösung.

Es sind also die 10^{cc} Chlorjodlösung aequivalent $(33{,}6 - 1{,}6) = 32^{cc}$ $^1/_{10}$ NJlösung. 250^{cc} der verdünnten oder 5^{cc} der concentrirten Chlorjodlösung sind also aequivalent 800^{cc} $^1/_{10}$ N $= 80^{cc}$ NJlösung.

Titration der Chlorjodlösung mit $CHCl^3$ und Chlorwasser.

20^{cc} des Chlorwassers liess man in Jodkaliumlösung laufen; zur Entfärbung brauchte man 1 Pipette SO^2 $= 5{,}6^{cc}$ $^1/_{10}$ NJLösung und zum Zurücktitriren der

überschüssigen SO^2 1,5cc $^1/_{10}$ NJlösung; 20cc Chlorwasser sind daher aequivalent 4,1cc $^1/_{10}$ NJlösung.

10cc der verdünnten Chlorjodlösung brauchen zur Entfärbung des zugesetzten $CHCl^3$ 208cc Chlorwasser, 250cc derselben würden folglich 5200cc Chlorwasser gebraucht haben und zwar entsprechen letztere 1066cc $^1/_{10}$ N oder 106,cc 6 NJlösung, da 20cc Chlorwasser aequivalent 4,1cc $^1/_{10}$ NJlösung sind.

In 5cc der concentrirten Chlorjodlösung sind also enthalten :

$$\frac{80 + 106,6}{6} = 31,1 \text{ Aeq. J und}$$

$$(80 - 31,1) = 48,9 \text{ Aeq. Cl}$$

in milligrammen

$$= 3,9497 \text{ gr. J und } 1,7359 \text{ gr. Cl}$$

Das Gewicht von 5cc der Lösung betrug 9,5439 gr.

II. Versuch.

Es wurden 14 gr. J in 16 gr. H^2O suspendirt; zur Lösung des J waren ungefähr 7 gr. Cl erforderlich. Auch diesmal hatten sich einige ölige Tropfen am Boden des Gefässes ausgeschieden, welche sich durch die schon oben angeführten Reactionen als HJO^3 erwiesen. 5cc der von der ausgeschiedenen HJO^3 abgegossenen Flüssigkeit wogen 8,499 gr. und zwar waren darin enthalten (Titration ganz wie die vorige ausgeführt):

3,4328 gr. J = 1 Aeq. J

1,5260 gr. Cl = 1,5 Aeq. Cl.

Das Verhalten dieser Lösung gegen CS^2 und $CHCl^3$ gleicht ganz dem der vorigen.

III. Versuch.

Die gleiche Menge J, mit 32 gr. H^2O zusammengebracht, brauchte 9 gr. Cl zur Lösung. In 5cc derselben = 7,2022 gr. sind enthalten:

1,8428 gr. J = 1 Aeq. J

1,2510 gr. Cl = 2,43 Aeq. Cl

Die Lösung verhält sich gegen CS^2 und $CHCl^3$ wie die beiden vorhergehenden. —

IV. Versuch.

14 gr J wurden in 64 gr. H^2O suspendirt; zur Lösung des ersteren waren 10 gr. Cl erforderlich. 5cc der Lösung = 6,272 gr. enthalten:

1,0338 gr. J = 1 Aeq. J

0,7380 gr. Cl = 2,55 Aeq. Cl

Gegen $CHCl^3$ und CS^2 zeigt die Lösung ein den früheren analoges Verhalten, nur muss man mehr Wasser zusetzen und länger schütteln, wenn die gelbe Farbe der beiden Reagentien in violett übergehen soll: ein Beweis, dass die Lösung langsamer als die vorhergehenden durch Wasser zersetzt wird. —

V. Versuch.

14 gr. J brauchen bei Gegenwart von 128 gr. H^2O 13 gr. Cl zur Lösung. 5cc derselben = 5,7841 gr. enthalten:

0,4750 gr. J = 1 Aeq. J

0,4374 gr. Cl = 3,3 Aeq. Cl

CS^2 und $CHCl^3$ werden durch dieselbe nur schwach gelblich gefärbt, und die Jodreaction tritt nicht mehr durch Schütteln mit H^2O, sondern erst auf Zusatz von

SO^2 ein, weil auf 1 Aeq. J in der Lösung mehr als 3 Aeq. Cl enthalten sind.

VI. Versuch.

14 gr J wurden in 256 gr. H^2O suspendirt und waren zur Lösung des J, unter beständigem Umschütteln während des Einleitens, ziemlich 20 gr. Cl erforderlich. Da nun 14 gr. J zur Bildung von JCl^5, bezüglich JO^3H 19,5 gr. Cl brauchen, so ist also die erhaltene farblose Flüssigkeit ein Gemisch von wässriger JO^3H und HCl. Dies beweist auch das Verhalten derselben. CS^2 und $CHCl^3$ werden gar nicht verändert, erst auf Zusatz von SO^2 tritt Jodreaction ein; mit $BaCl^2$ erhält man einen starken, weissen, krystallinischen Niederschlag von $Ba(JO^3)^2$, und ist im Filtrate desselben ausser HCl und $BaCl^2$ nichts mehr nachzuweisen. Beim Erhitzen verändert sich die Farbe der Lösung anfangs nicht, beim weiteren Eindampfen färbt sie sich aber gelb, schliesslich dunkelbraun; es geht hierbei JCl und Cl fort, von der Zersetzung der HCl und JO^3H herrührend, und es hinterbleibt kein Rückstand. Diese Angaben stimmen mit den in Gmelin-Kraut's Handb. I. 2 pag. 419 hierüber angeführten überein. In 5^{cc} der Lösung = 5,525 gr. sind enthalten:

0,2381 gr. J = 1 Aeq. J
0,3328 gr. Cl = 5 Aeq. Cl

Die Farbe der bisher erwähnten Chlorjodlösungen geht von rothbraun durch gelb in weiss über, je nachdem weniger oder mehr Wassser zugegen ist. Ihr Geruch, mit Ausnahme der letzten erinnert an Cl und J; auf die Haut gebracht, färben die fünf ersten

Lösungen dieselbe gelb; Stärkekleister wird von keiner derselben gebläut.

Die Lösungen mit 8,16 und 32 gr. H^2O scheiden, wenn man 5^{cc} derselben auf 250^{cc} verdünnt, nach längerer Zeit J ab. Ich habe, um zu sehen, wie die Jodausscheidung vom Wasserzusatz abhängt, stets 5^{cc} der Lösung, welche 32 gr. H^2O enthielt, mit verschiedenen Mengen H^2O versetzt, 40 Stunden stehen lassen und das ausgeschiedene J titrirt. Die Resultate sind folgende:

5^{cc} auf 50^{cc} verdünnt gab keine Jodausscheidung, auch hatte die Lösung ihre Farbe nicht merklich geändert.

5^{cc} auf 100^{cc} verdünnt; die Farbe ging aus hellgelb in gelbbraun über, und es hatten sich 0,0508 gr. J ausgeschieden.

5^{cc} auf 250^{cc} verdünnt; die Flüssigkeit färbte sich ebenfalls dunkelbraun, das ausgeschiedene J betrug 0,4206 gr.

5^{cc} auf 500^{cc} verdünnt; es trat wie oben Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein, und es hatten sich 0,635 gr. J ausgeschieden.

5^{cc} auf 1000^{cc} verdünnt; es schieden sich 0,6553 gr. J aus.

5^{cc} auf 2000^{cc} verdünnt; die Flüssigkeit färbte sich dunkelbraun, ausgeschiedenes J = 0,3232 gr.

Das bei den zwei letzten Versuchen ausgeschiedene J war fein pulverig, während das bei den anderen ausgeschiedene aus schönen, langen Nadeln bestand; es kommt dies daher, dass die Ausscheidung bei den letzten Versuchen schnell, bei den ersten langsam vor sich ging. Die geringere Jodausscheidung beim

Verdünnen auf 2000cc rührt ohne Zweifel von der Auflösung eines Theiles des J in der grossen Menge Flüssigkeit her.

Um einen besseren Ueberblick zu gewinnen, in welchem Verhältniss die zur Lösung der gleichen Menge J, bei Gegenwart verschiedener Wassermengen, erforderliche Quantität Cl steigt, möge folgende Tabelle dienen:

Angew. J	Angew. H^2O	Zur Lösung des J erforderliches Cl	
		in gr.	in Aeq. berechnet auf 1 Aeq. J
14 gr.	8 gr.	7	1.79
14 »	16 »	7	1.79
14 »	32 »	9	2.3
14 »	64 »	10	2.56
14 »	128 »	13	3.32
14 »	256 »	19.5	5

Man ersieht aus derselben, dass bei grösserem Wasserzusatze, wie vorauszusehen war, die zur Lösung des J nöthige Chlormenge langsam wächst, bis sie bei Gegenwart von 265 gr. H^2O ihr Maximum erreicht, doch lassen sich leider keine weiteren gesetzmässige Beziehungen zwischen der Wasser- und der dazu gehörigen Chlormenge auffinden. —

Bei der Untersuchung der Frage: »wie viel Cl nimmt J bei Gegenwart verschiedener Wassermengen überhaupt auf«? wurden folgende Resultate erzielt:

I. Versuch.

14 gr. J wurden in 8 gr. H^2O suspendirt, und in die Flüssigkeit unter fortwährendem Abkühlen Cl im Ueber-

schuss eingeleitet. Das überschüssige Cl wurde durch einen Luftstrom entfernt; die Lösung hatte ungefähr 13,5 gr. Cl aufgenommen. Es hatte sich ein ziemlich bedeutender Niederschlag gebildet. Derselbe bestand aus JCl^3 und JO^3H, was dadurch bewiesen wurde, dass ein Theil desselben nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier beim Erhitzen in einem Reagenzglas ein Sublimat von JCl^3 lieferte, während JO^3H zurückblieb. Der ganze Niederschlag hinterliess beim Trocknen etwas über 1 gr. JO^3H, während JCl^3 als JCl sich verflüchtigte. Serullas [1]) hat auf das Verhalten von JCl^3 gegen H^2O ein Verfahren zur Darstellung der JO^3H gegründet. Er behandelt nämlich JCl^3 mit wenig H^2O oder einer wässriger Lösung von JCl^3; es scheidet sich hierbei wenig JO^3H ab, deren Menge durch Zusatz von Weingeist oder Aether wesentlich erhöht werden kann. Die auf diese Weise erhaltene JO^3H beträgt jedoch nach Liebig [2]) nur $^1/_7$ vom angewandten J. Es ist klar, dass die Bildung der JO^3H beim Einleiten von Cl in H^2O, welches J suspendirt enthält, ebenfalls auf die Zersetzung des JCl^3 durch H^2O zurückzuführen ist, und zwar kann man auf diesem Wege dahingelangen, dass die beim Trocknen des abgepressten Niederschlages zurückbleibende Menge JO^3H $^1/_7$ vom angewandten J beträgt; wenn man nämlich J in der gleichen Gewichtsmenge H^2O suspendirt und Cl bis zur Sättigung einleitet.

Versetzt man die, (vom Versuch mit 8 gr. H^2O herrührend) von dem JCl^3 und der JO^3H abgegossene,

---

1) Ann. d. chim. et d. phys.
2) Pogg. Ann. 24, 363.

rothbraune Flüssigkeit mit $CHCl^3$, so schwimmt dieses ungefärbt auf derselben, und die Jodreaction wird nicht durch Zusatz von H^2O, sondern erst durch SO^2 hervorgerufen. Die Lösung kann also kein JCl enthalten, weil durch dasselbe $CHCl^3$ gelbroth gefärbt würde; dagegen kann sie JCl^3 enthalten, da eine wässrige Lösung desselben auch nach Weber [1]) $CHCl^3$ nicht röthet. Das Verhalten der Lösung gegen CS^2 stimmt mit dem von Weber für JCl^3 und dessen wässrigen Lösungen angegebenen überein. Derselbe beobachtete nämlich Braunfärbung des CS^2 unter Wärmeentwickelung und Bildung von S^2Cl^2, von flüssigem Chlorkohlenstoff und Chlorjodschwefel. Ich habe nur die Bildung des, durch seinen Geruch charakterisirten S^2Cl^2 beobachten können, da ich die Flüssigkeit nicht näher untersuchte.

Die Titration der Lösung ergab folgendes Resultat. 5^{cc} derselben = 9,5740 gr. enthielten:

3,1280 gr. J = 1 Aeq. J

2,6026 gr. Cl = 2,98 Aeq. Cl

und zwar entsprechen diese Zahlen fast ganz genau dem Verhältniss J: 3Cl. Dies veranlasste mich, zu prüfen, ob man aus der Flüssigkeit JCl^3 absublimiren könne. Es wurde zu diesem Zwecke die Lösung in ein Kölbchen gebracht, welches durch gut anschliessenden Kautschuck mit einem umgebogenen, starken Glasrohr so in Verbindung stand, dass die Dämpfe möglichst nur Glas berührten. An das Glasrohr war eine engere Glasröhre angeschmolzen, so dass man auf diese Weise die Luft aus dem Apparate aussaugen und während dieser Opera-

1) Pogg. Ann. 128, 459. Jahresber. 1866, 138.

tion den Apparat durch Ausziehen des engen Glasrohrs schliessen konnte. Es wurde nun das Kölbchen auf dem Wasserbade schwach erwärmt, während die Vorlage gut gekühlt wurde. Bei einem Druck von 200^{mm} im Apparat sublimirte bei ungefähr 50°C wirklich JCl^3 ab. Als nichts mehr sublimirte, wahrscheinlich wegen zu grossen Druckes im Apparate, wurde etwas höher erhitzt; es trat in der Vorlage Cl auf, und bei 65° war der Druck des Chlorgases (von der Dissociation des JCl^3 herrührend) so erheblich, dass die Vorlage herausgetrieben wurde.

Jedenfalls kann man auf Grund vorstehenden Versuchs und des Verhaltens der Lösung gegen $CHCl^3$ und CS^2 annehmen, dass die Flüssigkeit einen grossen Theil JCl^3 als s o l c h e s aufgelöst enthält, wodurch die Bemerkung S e r r u l l a s [1]), dass eine wässrige Lösung von JCl^3 um so mehr unverändertes JCl^3 zu enthalten scheine, je concentrirter sie ist, eine wesentliche Stütze erhält.

II. Versuch.

Es wurden 14 gr. J in 16 gr. H^2O suspendirt und im übrigen wie früher verfahren. Die Flüssigkeit hatte ungefähr 13,5 gr. Cl aufgenommen, und zwar hatten sich zwei Schichten gebildet, eine zähe Schicht von JO^3H und darüber eine andere, leicht bewegliche von gelbbrauner Farbe. Letztere wurde abgegossen und die JO^3H bei 100° getrocknet; der Rückstand wog 2 gr. Die gelbbraune Lösung zeigte gegen CS^2 und $CHCl^3$ ganz dasselbe

1) Ann. d. chim. et d. phys. 45, 63.

Verhalten wie die vorige, und 5^{cc} derselben = 8,565 gr. enthielten:

2,4181 gr. J = 1 Aeq. J
2,0400 gr. Cl = 3,02 Aeq. Cl

III. Versuch.

14 gr. J wurden mit 32 gr. H^2O zusammengebracht; die Flüssigkeit nahm ungefähr 14 gr. Cl auf. 5^{cc} der gelbbraunen Lösung = 7,448 gr. enthielten:

1,5062 gr. J = 1 Aeq. J
1,4788 gr. Cl = 3,51 Aeq. Cl

Das Verhalten der Lösung gegen $CHCl^3$ und CS^2 gleicht ganz dem der vorigen.

IV. Versuch.

14 gr. J nehmen bei Gegenwart von 64 gr. H^2O 15,5 gr. Cl auf. 5^{cc} der hierdurch entstandenen gelben Lösung = 6,509 gr. enthalten:

0,8534 gr. J = 1 Aeq. J
0,9329 gr. Cl = 3,91 Aeq. Cl

Verhält sich gegen $CHCl^3$ und CS^2 wie die vorige Lösung, jedoch sinkt $CHCl^3$ sofort zu Boden, während CS^2 noch auf derselben schwimmt.

V. Versuch.

14 gr. J in 128 gr. H^2O suspendirt, nehmen ungefähr 19,5 gr. Cl auf. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt und riecht ziemlich stark nach Cl. Sie hat gerade soviel Cl aufgenommen, dass das J vollständig in JO^3H übergeführt sein könnte. Es scheint mir, als ob bei Gegenwart des H^2O in obigem Verhältnisse ungefähr der Grenzpunkt liege, bei welchem vollständige

Ueberführung des J in JO^3H überhaupt möglich ist. 5^{cc} der Lösung = 5,9585 gr. enthielten :

0,4343 gr. J } dem Verhältniss JCl^5 entsprechend.
0,6063 gr. Cl }

Die Lösung zeigt gegen $CHCl^3$ und CS^2 dasselbe Verhalten wie die vorige, doch sinkt auch der CS^2 sofort zu Boden. —

Sämmtliche bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Lösungen entfärben Lackmus und geben mit gesättigter Chlorbariumlösung $Ba(JO^3)^2$; doch tritt die Fällung in den concentrirten Lösungen erst nach einiger Zeit ein, so dass wahrscheinlich durch den Zusatz von $BaCl^2$ die Bildung von JO^3H in denselben erst veranlasst wird.

Ich habe auch hier zur besseren Uebersicht der bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate eine Tabelle aufgestellt :

Angew. J	Angew. H^2O	Aufgenommenes Cl	
		in gr.	in Aeq. berechnet auf 1 Aeq. J
14 gr.	8 gr.	13,5	3,45
14 »	16 »	13,5	3,45
14 »	32 »	14	3,58
14 »	64 »	15,5	3,96
14 »	128 »	19,5	4,98
14 »	256 »	19,7	5,03

Es geht daraus hervor, dass J um so mehr Cl aufnimmt je mehr H^2O zugegen und dass, wie dies schon früher bekannt, vollständige Ueberführung des J in JO^3H erst bei Gegenwart einer ziemlich beträchtlichen

Menge H^2O stattfindet, und zwar muss das Verhältniss des J zum H^2O dem Gewicht nach wenigstens 1 : 10 sein.

Bemerkt zu werden verdient noch, dass versucht wurde, das JCl und JCl^3 in den verschiedenen wässrigen Chlorjodlösungen nach der spectralanalytischen Methode von Vierordt zu bestimmen; doch scheiterten die Versuche an dem Mangel eines geeigneten Lösungsmittels für JCl^3 einerseits, andererseits war das Verdunsten des $CHCl^3$, in welchem das JCl gelöst war, nicht zu verhindern.

Bromjod.

Die Literatur, welche wir über diesen Körper besitzen, ist bei weitem keine so ausgedehnte wie die des JCl; hauptsächlich haben sich mit dem BrJ Balard und Löwig beschäftigt.

Balard [1]) giebt an, das Br scheine sich mit dem J in zwei Verhältnissen zu verbinden. Bringe man Br und J in einem gewissen Verhältniss (nicht näher angegeben) zusammen, so erhalte man eine feste Verbindung, welche beim Erhitzen röthlichbraune Dämpfe gebe, die sich zu farrenkrautähnlichen Krystallen verdichten. Ein weiterer Zusatz von Br verwandele diese Krystalle in eine Flüssigkeit von dem Ansehen der überschüssiges J enthaltenden Jodwasserstoffsäure. Ferner gibt er an, dass sich das flüssige Bromjod mit H^2O mische und diesem dadurch die Eigenschaft ertheile, Lackmus ohne vorheriges Röthen zu entfärben. —

---

1) Ann. d. chim. et d. phys. 32, 337. Pogg Ann. 8, 114, 319, 461.

Löwig[1]) unterscheidet ebenfalls wie Balard zwei Verbindungen von Br und J mit einander; die eine, welche man nach ihm durch Zusammenbringen von J mit nicht zu viel Br und Destilliren erhält, nennt er Bromjod im Minimum, und zwar ist dieselbe identisch mit dem festen Bromjod Balard's, doch führt keiner der beiden Autoren eine Analyse dieser Substanz an. Ferner erwähnt Löwig ein Bromjod im Maximum, welches man erhalte, wenn man Bromjod im Minimum mit einem neuen Antheil Br versetzt oder auch, wenn man 125 Th. J mit 75 Th. Br. zusammenbringt. Die so erhaltene Verbindung hat nach Löwig die gleichen Eigenschaften wie das flüssige BrJ Balard's. Ferner hat Lagermark[1]) eine kurze Notiz über BrJ veröffentlicht. Derselbe brachte, um sich BrJ behufs Addition zu Propylen darzustellen, Br und J im Verhältnisse gleicher Aequivalente zusammen, erhitzte auf ungefähr 25° und liess erkalten, wodurch die Masse krystallinisch erstarrte; das BrJ wurde jedoch von Lagermark nicht näher untersucht. Es sei hier noch bemerkt, dass ich auf obige Angabe erst nach Abschluss meiner Untersuchung aufmerksam wurde.

Um BrJ zu erhalten, liess man Br zu, in einer Retorte befindlichem J fliessen und zwar etwas mehr Br als dem Verhältnisse BrJ entspricht. Die Masse erwärmte sich, zerfloss, und nach dem Umschütteln und Kühlen erstarrte dieselbe theilweise. Da ich glaubte, dass die ganze Masse erstarren würde, wenn das überschüssige Br entfernt sei, erhitzte ich im CO^2strom

1) Das Brom und sein ch. Verh. pag. 59. Pogg. Ann. 14, 485.
2) Ber. d. deut. ch. Ges. 1874, p. 907.

auf ungefähr 50°. Beim Erkalten erstarrte die braunrothe Flüssigkeit zu einer compakten, sehr harten Masse von der Farbe des J; in dem Retortenhalse hatten sich einige farrenkrautähnliche Krystalle angesetzt. Die Analyse der so erhaltenen Substanz wurde auf folgende, von Bunsen angegebenen Weise ausgeführt. Die Substanz wurde in einem, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Fläschchen abgewogen und dieses nach dem Oeffnen sofort in verdünnte SO^2 gebracht. Nachdem die Substanz völlig in JH und BrH übergeführt war, wurde das Fläschchen herausgenommen, die Flüssigkeit mit $AgNO^3$ und NHO^3 versetzt und so lange erwärmt, bis das mitgefällte Ag^2SO^3 vollständig gelöst war. Das Gemenge von AgBr und AgJ wurde abfiltrirt und gewogen. Man findet nun das in der angewandten Substanz enthalten gewesene $J = x$ und $Br = y$ aus folgenden Gleichungen:

$$x = \frac{(2{,}35.\ A - B)}{0{,}499}$$

$$y = A - x$$

wobei A das Gewicht der angewandten Substanz, B das des Gemenges von AgBr und AgJ bezeichnet.

Zwei Analysen obiger Substanz gaben folgende Zahlen:

I.

0,2556 gr. Substanz lieferten 0,5222 gr. AgBr + AgJ, woraus sich ergiebt:

$x = 0{,}1572$ gr. J

$y = 0{,}0984$ gr. Br

Drückt man das Verhältniss von J und Br in Aequivalenten aus, so erhält man auf 1 Aeq. J 0,994 Aeq. Br.

II.

0,4913 gr. Substanz lieferten 1,007 gr. AgBr + AgJ; es folgt hieraus:

$$x = 0{,}2958 \text{ gr. J}$$
$$y = 0{,}1955 \text{ gr. Br}$$

In Aequivalenten ausgedrückt: 1 J : 1,05 Br.

Es geht also aus diesen beiden Analysen unzweifelhaft hervor, dass das Produkt reines BrJ ist. Dasselbe schmilzt ungefähr bei 36°, riecht stark nach Br, greift die Augen und die Schleimhäute sehr stark an und färbt, auf die Haut gebracht, diese gelbbraun. $CHCl^3$, CS^2, Aether und Alkohol lösen dasselbe mit rothbrauner Farbe auf; H^2O löst es langsam mit brauner Farbe unter Jodausscheidung, doch ist letztere bei weitem geringer, als wenn man ClJ in H^2O bringt. Indigolösung wird durch BrJ entfärbt, Stärkekleister nimmt eine rothbraune Farbe an.

Beim Erhitzen des BrJ in einer Retorte geht zwischen 80° und 100° eine braunrothe Flüssigkeit über, welche beim Kühlen nicht erstarrt, während in der Retorte ein Gemenge von BrJ und J zurückbleibt. Erhitzt man aber die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit nochmals auf 62°, so verflüchtigt sich Br, und die zurückbleibende Flüssigkeit erstarrt beim Kühlen. Beim vorsichtigen Erhitzen der so erhaltenen krystallinischen Masse auf 50° und langsamen Erkalten sublimirten ungefähr 2^{cm} lange, farrenwedelähnliche Krystalle, welche bei auffallendem Licht die Farbe des J besitzen, bei

durchscheinendem Licht aber schön roth anssehen. Dass die Krystalle wirklich BrJ waren, wurde durch den Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen $CHCl^3$ erwiesen. Letzteres löste die Krystalle mit rothbrauner Farbe, und ging dieselbe durch Zusatz von überschüssigem Chlorwasser in gelb, in die Farbe des aufgelösten Br über.

Aus dem Vorstehenden geht unzweifelhaft hervor, dass das von Löwig und Balard angegebene Bromjod im Minimum identisch mit dem hier beschriebenen BrJ ist, und der Umstand, dass es Löwig nicht gelang, beim Vermischen von Br und J im Verhältniss der damals angenommenen Atomgewichte, nämlich von 75 Th. auf 125 Th., obiges festes BrJ zu erhalten, ist vielleicht auf irgend welche Verunreinigung einer der beiden angewandten Substanzen zurückzuführen.

Ein Versuch, JBr^3 darzustellen, gab kein Resultat, indem die rothbraune Flüssigkeit beim Abkühlen Br J neben dem überschüssigen Br ausschied.

Nach Löwig existirt auch ein Bromjodhydrat Br J + 10HO oder nach der jetzigen Schreibweise Br J + $5H^2O$, welches man erhalten soll 1) wenn man bei — 2^0 bis 3^0 Bromgas mit in wenig H^2O vertheiltem J zusammenbringt oder 2) beim Versetzen von Bromjod im Maximum mit wenig H^2O und Abkühlen unter 0^0. Dasselbe stellt nach Löwig braungelbe, spiessige Krystalle, bisweilen aber bloss eine baumförmig krystallinische, braungelbe Masse vor.

Versuche, welche von mir in dieser Hinsicht angestellt wurden, haben obige Angaben nicht bestätigt. Brachte ich Br, J und H^2O in dem Verhältnisse zu-

sammen wie es die von Löwig aufgestellte Formel verlangt und kühlte stark ab, so schied sich zunächst BrJ ab und bei weiterer Kühlung (bis auf - 10°) gefror die über dem BrJ stehende, durch etwas aufgelöstes BrJ rothbraun gefärbte, wässrige Schicht zu einer krystallinischen Masse.

Beim Zusammenbringen von J mit etwas überschüssigem Br und mit der von der Formel geforderten Menge H^2O und beim starken Kühlen traten ähnliche Erscheinungen wie oben ein. Zunächst schied sich BrJ ab, ein Theil des überschüssigen Br blieb flüssig, während der andere Theil als Bromhydrat nebst dem überschüssigen Wasser darüber erstarrte. Auch bei wiederholten Versuchen konnte ich keine Bildung von Bromjodhydrat wahrnehmen. Diese Abweichung ist wohl daraus zu erklären, dass für Löwigs, kurz nach der Entdeckung des Bromes ausgeführten Analyse nur eine sehr unvollkommene Methode zur Verfügung stand, welche auch bei der sorgfältigsten Ausführung unmöglich genaue Ergebnisse liefern konnte; jedenfalls wäre Löwig nicht zu der Formel $JBr + 5H^2O$ gekommen, wenn ihm damals eine genauere Methode der Analyse zu Gebote gestanden hätte.

Was das Verhalten von Br und J zu einander bei Gegenwart verschiedener Wassermengen anbelangt, so will ich bloss anführen, dass 12,7 gr. J bei Gegenwart von 8 gr. H^2O 13,5 gr. Br, oder 1 Aeq. J 1,69 Aeq. Br bei Gegenwart von 512 gr. H^2O 15,7 gr. Br oder 1 Aeq. J 1,96 Aeq. Br zur Lösung brauchen. Es wird also die schon oben gemachte Angabe bestätigt, dass BrJ in H^2O ohne bedeutende Zersetzung löslich ist; es ist dies

natürlich eine Folge der geringeren Oxydationskraft des Br, und es wird daher nicht so leicht der Zerfall von BrJ in BrH, JO^3H und J bewirkt. Zur Stütze dieser Behauptung möge dienen, dass eine Chlorjodlösung (Cl in H^2O, welches J suspendirt enthält, bis zur Lösung desselben eingeleitet) beim Versetzen mit $BaCl^2$ einen viel bedeutenderen Niederschlag von $Ba(JO^3)^2$ liefert, als eine unter den gleichen Verhältnissen bereitete Bromjodlösung; bemerkt sei noch, dass der Niederschlag sich in beiden Lösungen mit der Zeit vermehrt, indem durch den Zusatz von $BaCl^2$ die Bildung von JO^3H begünstigt wird.

Chlorbrom.

Es sind wiederum die Forscher Balard und Löwig, welche sich eingehender mit dem Verhalten dieser Verbindung beschäftigt haben. Nach Balard [1]) vereinigt sich das Br mit Cl bei gewöhnlicher Temperatur, und man erhält nach ihm das Chlorbrom, wenn man Cl in Br leitet und die entweichenden Dämpfe durch eine Kältemischung verdichtet. Das so erhaltene Chlorbrom ist nach Balard eine röthlich gelbe, leicht bewegliche, weit weniger dunkle Flüssigkeit wie das Br selbst, besitzt einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch und einen äusserst unangenehmen Geschmack; es ist sehr leicht flüchtig in Form gelber Dämpfe. Mit Alkali zersetzt sich das Chlorbrom schnell unter Bildung von salzsaurem und bromsaurem Salze.

---

1) Ann. d. chim. et d. phys. 32, 337. Pogg. Ann. 8, 114, 319, 461.

Was die Angabe Balard's, dass sich Br mit Cl bei gewöhnlicher Temperatur verbinde, betrifft, so ist es mir nie gelungen, Br in BrCl bei einer Temperatur über 10^0 durch Einleiten von überschüssigem Cl überzuführen, sondern ich fand, dass stets weniger Cl in der erhaltenen Flüssigkeit enthalten war, als die Formel BrCl erfordert.

Die Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt. Man brachte einen Theil der zu untersuchenden Flüssigkeit in verdünnte SO^2, welche in einer, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Flasche enthalten war und führte durch Umschütteln das Br und Cl in BrH und HCl über. Hierauf brachte man die Flüssigkeit in ein Becherglas, versetzte mit $AgNO^3$, löste das mitgefällte Ag^2SO^3 durch Zusatz von HNO^3 und erwärmte. Der Niederschlag, aus AgCl und AgBr bestehend, wurde abfiltrirt und gewogen. Es wurde dann der grösste Theil desselben auf bekannte Weise in AgCl übergeführt und aus diesen beiden Daten die Menge des Cl und Br berechnet.

Eine auf obige Weise, bei einer Temperatur von 12^0 hergestellte rothbraune Flüssigkeit lieferte z. B. bei der Analyse 1,2357 gr. AgCl + AgBr, welche beim Ueberleiten von Cl in 1,0157 gr. AgCl übergingen. Hieraus geht hervor, dass obiges Gemenge von AgCl und AgBr aus 0,9299 gr. BrAg und 0,3058 gr. ClAg bestand, was 0,3957 gr. Br und 0,0756 gr. Cl entspricht. In Aequivalenten ausgedrückt, sind in der Flüssigkeit auf 1 Aeq. Cl 2,3 Aeq. Br enthalten. Die analysirte Flüssigkeit besass eine rothbraune Farbe, war leichter beweglich als Br und gab beim Stehen an der Luft

gelbe Dämpfe ab. Um mich fest zu überzeugen, dass Br bei gewöhnlicher Temperatur Cl nicht im Verhältniss gleicher Aequivalente aufnimmt, habe ich obigen Versuch mehrmals wiederholt und die erhaltenen Flüssigkeiten analysirt, wobei nachstehende Resultate erhalten wurden.

I. Analyse.

1,3612 gr. AgCl + AgBr lieferten 1,1435 gr. AgCl; hieraus berechnen sich 0,9202 gr. AgBr und 0,4410 gr. AgCl oder 0,3916 gr. Br und 0,109 gr. Cl, also auf 1 Aeq. Cl waren in der Substanz 1,6 Aeq. Br enthalten.

II. Analyse.

2,2566 gr. AgCl + AgBr gaben 1,8905 gr. AgCl; hieraus findet man 1,5475 gr. AgBr und 0,7091 gr. AgCl oder 0,6586 gr. Br und 0,1753 gr. Cl; die untersuchte Substanz enthielt daher auf 1 Aeq. Cl 1,7 Aeq. Br.

Um das Verhalten von Br und Cl gegen einander bei niedriger Temperatur zu prüfen, brachte ich 50 gr. Br in eine, mit Vorlage versehene Retorte und leitete Cl im Ueberschusse in das, während der ganzen Operation untsr 0^0 abgekühlte Br ein. Die Retorte und Vorlage füllten sich zwar mit gelben Dämpfen, doch blieb fast alles Br in der Retorte zurück. Ein Theil der rothbraunen, leicht beweglichen, zu Thränen reizenden und die Schleimhäute ungemein angreifenden Flüssigkeit auf obige Weise analysirt, gab 3,0684 gr. AgCl + AgBr, welche 2,6708 gr. AgCl lieferten. Aus diesen Zahlen berechnen sich 1,6806 gr. AgBr und 1,3878 gr. AgCl oder 0,7175 gr. Br und 0,3431 gr. Cl. In Aequiva-

lenten ausgedrückt, sind in der Flüssigkeit auf 1 Aeq. Br 1,1 Aeq. Cl enthalten. Es geht also hieraus hervor, dass bei einer Temperatur unter 0^0 und wenige Grade darüber in der That eine Verbindung BrCl mit den oben angeführten Eigenschaften existirt.

Zur Prüfung des Verhaltens dieser Flüssigkeit gegen höhere Temperatur, wurde ein Theil derselben der Destillation unterworfen. Schon bei 13^0 fing dieselbe an zu sieden; es sammelten sich in der gut gekühlten Vorlage einige rothbraune Tropfen, doch musste man die Temperatur nach und nach steigern, um die Flüssigkeit überzubringen. Bei 15^0 trat in der Flüssigkeit deutliche Gasentwickelung ein und die Hälfte der, einer Destillation unterworfenen Flüssigkeitsmenge erwies sich als reines Br, indem dieselbe constant bei 62^0 überging. Es folgt also hieraus, dass sich das BrCl bei einer Temperatur über 10^0 zum grössten Theile in Br und Cl zersetzt, was auch durch eine Analyse des Destillats bewiesen wird.

Ein Theil desselben lieferte 2,2566 gr. AgCl + AgBr, welche beim Ueberleiten von Cl in 1,8905 gr. AgCl übergingen. Es berechnen sich hieraus 1,5475 gr. AgBr und 0,7091 gr. AgCl oder 0,6586 gr. Br und 0,1753 gr. J also auf 1 Aeq. Cl 1,7 Aeq. Br. —

Man erhält nach Löwig [1]) ein Chlorbromhydrat 1) wenn man in Wasser, welches Br enthält, bei 0^0 Cl einleitet. 2) wenn man ein Gemenge von Chlorbrom und H^2O einer Temperatur unter 0^0 aussetzt und 3) wenn man Chlorbrom bei 0^0 bis $+ 3^0$ durch eine mit

1) Das Brom u. seine chem. Verhältn. p. 64. Heidelberg.

Wasser befeuchtete Glasröhre leitet. Nach 1) und 2) bildet das Chlorbromhydrat spiessige Krystalle von hellgelber Farbe, nach 3) eine krystallinische, blättrige Masse, welche sich bis + 6 bis 7° hält, bei höherer Temperatur aber zerfliesst. Nach Löwig, welcher dieses Hydrat analysirte, kommt demselben die Formel BrCl + 10 HO oder nach unserer heutigen Schreibweise BrCl + 5 H^2O zu.

Um dieses Hydrat zu erhalten, wurde obiges BrCl unter starker Abkühlung mit soviel Wasser versetzt, dass ein kleiner Theil BrCl unverändert blieb. Es wurde auf diese Weise eine braungelbe, nicht ganz einheitlich aussehende, krystallinische Masse mit den von Löwig angeführten Eigenschaften erhalten. Für die Analyse wurde ein Theil schnell zwischen Fliesspapier abgepresst und in einem, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Fläschchen gewogen; die Analyse wurde im übrigen wie die des flüssigen Chlorbroms ausgeführt. —

0,3428 gr. Substanz lieferten 0,3732 gr. AgCl + AgBr, welche beim Ueberleiten von Cl in 0,3229 gr. AgCl übergingen. Hieraus berechnen sich 0,2166 gr. AgBr und 0,1606 gr. AgCl oder 0,0905 gr. Br und 0,0397 gr. Cl =

26,40 % Br und
11,58 % Cl

Diese Zahlen stimmen aber mit den von Löwig's Formel BrCl + 5 H^2O geforderten (37,59 % Br und 17,56 % Cl) durchaus nicht.

Da ich nun viel eher geneigt war, zu glauben, dass ein Chlorbromhydrat nach der Formel BrCl + 10 H^2O, analog dem Cl^2 + 10 H^2O und Br^2 + 10 H^2O

zusammengesetzt sei, so berechnete ich für diese Formel die Procente des darin enthaltenen Br und Cl, welche mit den von mir gefundenen gut übereinstimmen, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht:

	berechnet	gefunden
Br	27,07 %	26,40 %
Cl	12,01 %	11,58 %
H^2O	60,91 %	62,02 %

Wenn man daher obige Substanz wirklich für ein Hydrat des BrCl halten und nicht annehmen will, dass sie aus einem Gemenge von Br^2 + 10 H^2O und Cl^2 + 10 H^2O besteht, so kommt ihr unbedingt die Formel BrCl + 10 H^2O und nicht die von Löwig angegebene BrCl + 5 H^2O zu.

Uebrigens ist der Irrthum Löwig's sehr erklärlich, wenn man auf die mangelhafte Methode, welche ihm damals zur Trennung des Br und Cl zur Verfügung stand, Bedacht nimmt.

Behandelt man einen Theil der oben erwähnten Chlorbromlösung, welche auf 0,3957 gr. Br nur 0,0756 gr. Cl enthält, auf gleiche Weise mit H^2O, so gewinnt man ebenfalls eine braungelbe, krystallinische Masse von allerdings nicht sehr einheitlichem Aussehen, sondern es waren darin helle und dunkle Stellen zu bemerken. 0,6606 gr. der zwischen Fliesspapier abgepressten Substanz ergaben bei der Analyse 0,7323 gr. AgCl + AgBr, welche durch Cl in 0,6054 gr. AgCl übergeführt wurden. Es berechnen sich hieraus 0,5364 gr. AgBr und 0,1959 gr. AgCl oder 0,2283 gr. Br und 0,0484 gr. Cl; das in der Substanz enthaltene Wasser beträgt also gr. 0,3839.

Nimmt man nun an, dass die analysirte Substanz ein Gemenge von Cl^2 + 10 H^2O und Br^2 + 10 H^2O oder von BrCl + 10 H^2O mit Br^2 + 10 H^2O sei, so würden die 0,2283 gr. Br 0,2568 gr H^2O, die 0,0484 gr. Cl aber 0,1227 gr. H^2O, also das Br und Cl zusammen 0,3795 gr. H^2O erfordern, was mit der aus der Analyse gefundenen Zahl 0,3839 gr. sehr gut übereinstimmt. Die oben ausgesprochene Vermuthung, dass das Produkt ein Gemenge der Hydrate des Br und Cl sei, findet also hierdurch ihre volle Bestätigung.

Um mich noch durch weitere Versuche zu überzeugen, dass es kein Hydrat BrCl + 5 H^2O giebt, habe ich nach der anderen, von Löwig angegebenen Methode, dasselbe herzustellen versucht. Es wurde Br mit H^2O in dem Verhältniss, wie es die Löwig'sche Formel fordert, zusammengebracht und hierein unter Kühlen und Umschütteln Cl eingeleitet. Noch ehe alles Br verschwunden war, erstarrte die Flüssigkeit zu einer braungelben, krystallinischen Masse, so dass der Chlorstrom unterbrochen werden musste.

0,8525 gr. der zwischen Fliesspapier schnell abgepressten, wenig einheitlich aussehenden Substanz gaben bei der Analyse 0,9786 gr. AgBr + AgCl, welche 0,8152 gr. AgCl lieferten. Hieraus berechnen sich 0,6907 gr. AgBr und 0,2879 gr. AgCl oder 0,2939 Br und 0,0712 gr. Cl; die Substanz enthielt demnach 0,4874 gr. H^2O.

Nimmt man die Substanz wiederum als ein Gemenge von Cl^2 + 10 H^2O und Br^2 + 10 H^2O an, so würde das gefundene Cl 0,1805 gr. H^2O, das Br 0,3306 gr. H^2O, das Br und Cl zusammen mithin 0,5111 gr.

H^2O fordern. Die berechnete Menge H^2O differirt von der gefundenen um 0,0237 gr., welcher Umstand seine Erklärung durch die Annahme findet, dass der analysirten Substanz etwas Br angehaftet habe. —

Hinsichtlich des Verhaltens des BrCl gegen H^2O lässt sich folgendes anführen. Es löst sich darin mit gelber Farbe auf; die Lösung besitzt den Geruch des BrCl, entfärbt Lackmus und verliert den grössten Theil des BrCl ziemlich schnell beim Stehen an der Luft. Mit $BaCl^2$ allein erhält man keinen Niederschlag von $Ba(BrO^3)^2$, dagegen tritt letzterer sofort bei Zusatz von Alkali auf.

Werfen wir jetzt am Schlusse der vorliegenden Arbeit einen Blick auf die Resultate derselben, so ergiebt sich:

1) Bestätigung der Angabe Schützenberger's, dass reines JCl im zugeschmolzenen Rohre selbst in der Kälte flüssig bleibt, dagegen beim Oeffnen desselben erstarrt.

2) JCl krystallisirt bei Gegenwart von JCl^3 auch im zugeschmolzenen Rohre.

3) Beim Destilliren des JCl tritt theilweise Zersetzung in J und JCl^3 ein, und wird der gleiche Vorgang schon durch längere Berührung des JCl mit Luft veranlasst.

4) JCl ist, wie schon früher bekannt, in H^2O nicht ohne Jodausscheidung löslich; dagegen löst es sich (ein Theil desselben zersetzt sich natürlich in HCl, HJO^3 und J, welch' letzteres durch das sich entwickelnde Cl in Lösung gebracht wird) in verdünnter HCl ohne Jod-

ausscheidung, wodurch die Darstellung des JCl nach Bunsen erklärt wird.

5) Jod, in verschiedenen Wassermengen suspendirt, braucht um so mehr Cl zur Lösung je mehr H^2O zugegen; ferner nehmen die verschiedenen Lösungen um so mehr Cl auf, je verdünnter sie sind; doch tritt vollständige Ueberführung des J in JO^3H erst ein, wenn auf 1 Th. J mindestens 10 Th. H^2O zugegen sind. In den mit Cl gesättigten, concentrirten Lösungen scheidet sich JO^3H ab und aus der darüberstehenden, rothbraunen Flüssigkeit kann im luftverdünnten Raume JCl^3 absublimirt werden.

6) BrJ ist ein krystallinischer Körper von der Farbe des Jods, lässt sich unter theilweiser Zersetzung destilliren, sublimirt in farrenwedelähnlichen Krystallen und löst sich in H^2O unter viel geringerer Jodausscheidung als das JCl.

7) Es gibt kein Bromjodhydrat von der Formel $BrJ + 5\ H^2O$.

8) BrCl ist eine rothbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nur bei einer Temperatur bis $+ 10^0$ beständig ist, bei höherer Temperatur dagegen zum grössten Theile in ihre Bestandtheile zerfällt.

9) Es existirt kein Chlorbromhydrat von der Formel $BrCl + 5\ H^2O$, sondern die krystallinische Masse, welche beim Versetzen von BrCl mit H^2O bei einer Temperatur unter 0^0 erhalten wird, würde, wenn man sie überhaupt als Verbindung ansehen will, die Formel $BrCl + 10\ H^2O$, analog dem $Cl^2 + 10\ H^2O$ und $Br^2 + 10\ H^2O$ fordern.